

明細書

ネガ型感光性樹脂組成物及びネガ型感光性エレメント

技術分野

[0001] 本発明は、ネガ型感光性樹脂組成物、ネガ型感光性エレメント、及び、それらを用いた曲面を有する突起又は液晶配向制御用突起の製造方法、前記製造方法により得られる液晶配向制御用突起、前記液晶配向制御用突起を有する基板、並びに、前記基板を用いて成る液晶パネルに関する。

背景技術

[0002] CRT(Cathode Ray Tube)に匹敵する画質を備え、かつ薄型、軽量という特徴を有する液晶表示装置(以下LCDと略す)は、CRTの代替となる画像表示装置と目され、パソコン・コンピュータ等のOA機器向けをはじめ、テレビジョン向け等、多くの民生用機器・家電機器に組み込まれており、その市場は一層の拡大が期待されている。

[0003] 中でもTFT(Thin Film Transistor)方式のLCD(以下TFT-LCDと略す)は、応答速度の速さから、特に10インチ以上の大画面型LCDの大部分を占めている。

[0004] TFT-LCDは従来、ノーマリホワイトモードのTN(Twisted Nematic)型LCDが一般的であった。しかし、このTN方式の欠点として、コントラスト、色再現性など、所望の表示特性が実現されるのは、観察者が画面を正面から視認する場合に限られる、即ち、視角が狭いこと(視角依存性)が挙げられる。そのため、特に個人での作業が多いOA機器向けには比較的早くからTN型TFT-LCDは採用されてきたが、複数人数が同一画面を見ること、即ち、視角が異なる複数人数が同時に視聴することが予想されるテレビジョン用途向けなどの家電機器への採用は遅れていた。

[0005] また、TFT-LCDの別的方式として、液晶の垂直配向を用いるVA(Vertical Aligned)方式が提案された。VA方式は、応答速度とコントラストに関してはTN方式より格段に優れるものの、視角依存性に関してはTN方式と同様の問題が残されていた。

[0006] VA方式の視角依存性の解消手法として、MVA(Multi-domain Vertical Alignment)方式が提案された(例えば、特許2947350号公報、特開2000-193975

号公報参照)。この方式の特徴は、1対の基板の液晶層側にそれぞれ、電圧印加時の液晶の配向を制御する突起を設けることで視角依存性を低減する点である。

- [0007] MVA方式の応用によるTFT-LCDの視角依存性低減は、テレビジョン用途に代表される家電機器へのLCD搭載を容易にし、これにより、それまでのOA機器向けのみならず、家電機器向けとしてもCRTに代わる画像表示装備としてLCDが急速に普及することとなった。
- [0008] MVA方式を実現するための基板上の液晶配向制御用突起は、液状のポジ型感光性樹脂組成物を用いて形成されるのが一般的である。即ち、基板上にポジ型感光性樹脂組成物をスピンドルコート法等のウェット工程を用いて積層し、フォトプロセスにて樹脂パターンを設け、統いて硬化処理を行うことで形成される。
- [0009] ウェット工程で液状の樹脂組成物を積層する方式は、積層する基板のサイズが大きくなるにつれ、様々な問題が生じている。特に膜厚均一性については、積層する基板の微弱なブレ、積層時の基板のわずかな歪み、積層時の周囲の気流などが原因で、同一基板内での膜厚バラツキが大きくなるという問題がある。樹脂組成物層の膜厚バラツキは、液晶配向制御用突起の高さのバラツキに繋がり、表示ムラの原因となる。また、ポジ型樹脂組成物は一般に液状であり、その使用・保存にあたっては取り扱いに不便であり、ウェット工程であることから基板上への樹脂組成物層の形成プロセスでは、樹脂組成物層とならずに廃棄されるレジストが少なくない。

発明の開示

- [0010] 本発明は、前記液状ポジ型感光性樹脂組成物における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。
- [0011] 即ち、本発明の目的は、前記ポジ型感光性樹脂組成物で形成されるもの以上の精度を実現する液晶配向制御用突起が形成可能な、ネガ型感光性樹脂組成物を提供することである。
- [0012] また、本発明の他の目的は、転写法(ラミネート方式)に用いることが可能な、保存が容易で無駄なく使うことが可能であり、膜厚安定性に優れる、前記ネガ型感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメントを提供することである。
- [0013] また、本発明の他の目的は、前記ネガ型感光性樹脂組成物又は感光性エレメント

を用いた曲面を有する突起の製造方法を提供することである。

- [0014] また、本発明の他の目的は、前記ネガ型感光性樹脂組成物又は感光性エレメントを用いた液晶配向制御用突起の製造方法を提供することである。
- [0015] また、本発明の他の目的は、均一性に優れた液晶配向制御用突起を提供することである。
- [0016] また、本発明の他の目的は、液晶パネルを歩留良く製造することを可能とする、液晶配向制御用突起を有する基板を提供することである。
- [0017] さらに、本発明の他の目的は、視角依存性の低減された、OA機器向けのみならず家電機器向けとしても好適に用いられる液晶パネルを提供することである。
- [0018] このような目的を達成するために、本発明によれば、(a)アルカリ可溶性樹脂、(b)反応性モノマー、(c)光反応開始剤を含有し、かつ、配合される反応性モノマーの全質量部の50%以上を単官能型反応性モノマーが占めることを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物が提供される。好ましくは、前記ネガ型感光性樹脂組成物は、突起の表面形状が滑らかな曲面であり、かつ、突起の高さが0.5—5 μmであり、突起の高さの精度が±0.1 μm以下である液晶配向制御用突起を与える。
- [0019] また本発明によれば、転写法(ラミネート方式)に用いることが可能な、保存が容易で無駄なく使うことが可能であり、膜厚安定性に優れるネガ型感光性エレメントとして、支持体上に、前記ネガ型感光性樹脂組成物を用いたネガ型感光性樹脂組成物層を有する感光性エレメントが提供される。
- [0020] また、本発明によれば、(I)前記ネガ型感光性樹脂組成物、又は、前記ネガ型感光性エレメントのネガ型感光性樹脂組成物層を基板上に積層し、基板上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する工程、(II)活性光線の照射により、ネガ型感光性樹脂組成物層をパターニングする工程、(III)現像により樹脂パターンを得る工程、及び、(IV)樹脂パターンを加熱する工程を少なくとも含む曲面を有する突起の製造方法が提供される。
- [0021] また、本発明によれば、(I)前記ネガ型感光性樹脂組成物、又は、前記ネガ型感光性エレメントのネガ型感光性樹脂組成物層を基板上に積層し、基板上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する工程、(II)活性光線の照射により、ネガ型感光性樹脂組

成物層をパターニングする工程、(III)現像により樹脂パターンを得る工程、及び、(IV)加熱により滑らかな曲面を有する突起を得る工程を少なくとも含む液晶配向制御用突起の製造方法が提供される。

- [0022] また、本発明によれば、前記製造方法により製造された液晶配向制御用突起が提供される。
- [0023] また、本発明によれば、前記液晶配向制御用突起を有する基板が提供される。
- [0024] さらに、本発明によれば、前記液晶配向制御用突起を有する基板を用いて成る液晶パネルが提供される。
- [0025] 本発明の開示は、2003年7月17日に出願された特願2003-275924号及び2003年9月11日に出願された特願2003-319750号に記載の主題と関連しており、これらの開示内容は引用によりここに援用される。

図面の簡単な説明

- [0026] [図1]図1は、本発明のネガ型感光性樹脂組成物をガラス基板上に積層し、 $100\ \mu\text{m}$ の空間を挟みフォトマスクを設置した状態の概念図である。図中、1はガラス基板、2はネガ型感光性樹脂組成物層、10はフォトマスクを示す。
- [図2]図2は、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を露光、アルカリ現像した後のガラス基板と、前記ガラス基板上に得られた樹脂パターンの概念図である。図中、1はガラス基板、3はネガ型感光性樹脂組成物を用いて形成された樹脂パターンを示す。
- [図3]図3は、本発明の液晶配向制御用突起を有するガラス基板の概念図である。図中、1はガラス基板、4は液晶配向制御用突起を示す。

発明を実施するための最良の形態

- [0027] 以下、本発明の説明は主にTFT-LCDの構造を例とするが、本発明はTFT-LCDに限らず、単純マトリクス型LCDや、プラズマアドレス型のLCD等の、それぞれに電極を有する一対の基板間に液晶層を設け、それぞれの電極間に電圧を印加することで液晶の配列方向を制御して表示を行うLCDに適用可能であり、本発明の用途は特にTFT-LCDに限定されるものではない。
- [0028] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、(a)アルカリ可溶性樹脂、(b)反応性モノマー、(c)光反応開始剤を含有し、かつ、配合される反応性モノマーの全質量部の内5

0%以上を単官能型反応性モノマーが占めることを特徴とする樹脂組成物である。

[0029] 本発明で用いる(a)アルカリ可溶性樹脂としては、アルカリ性の現像液によって溶解、分散等をし、目的とする現像処理が遂行される程度に溶解性、分散性等を有するものであれば特に制限はない。例えば(メタ)アクリル系樹脂、ヒドロキシスチレン樹脂、ノボラック樹脂、ポリエステル樹脂などを挙げることができる。このような(a)アルカリ可溶性樹脂のうち、特に好ましいものとしては、下記の単量体(1)と単量体(2)との共重合体を挙げることができる。

[0030] **単量体(1):カルボキシル基含有モノマー類**

アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸、コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートなど。

[0031] **単量体(2):その他の共重合可能なモノマー類**

(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ラウリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、グリシジル(メタ)アクリレート、ジシクロペニタニル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸エステル類;スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系モノマー類;ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン類;ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリル酸エチル、ポリ(メタ)アクリル酸ベンジル等のポリマー鎖の一方の末端に(メタ)アクリロイル基などの重合性不飽和基を有するマクロモノマー類:o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレンなどのフェノール性水酸基含有モノマー類など。

[0032] 単量体(1)に由来する共重合成分の含有率は、好ましくは1~50質量%、特に好ましくは5~30質量%である。(a)アルカリ可溶性樹脂の分子量としては、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量(以下、単に「重量平均分子量(Mw)」ともいう)として、5,000~5,000,000であることが好ましく、さらに好ましくは10,000~300,000とされる。(a)アルカリ可溶性樹脂の酸価としては、20~300(KOHmg/g)が好ましく、30~250(KOHmg/g)がより好ましく、50~150(KOHmg/g)が特

に好ましい。前記酸価が20(KOHmg/g)未満ではアルカリ水溶液での現像が困難となり、また300(KOHmg/g)を超えると樹脂パターンの基板からの剥離が頻発する。

- [0033] 本発明において、**单量体(1)**としては、(メタ)アクリル酸を用いることが好ましく、**单量体(2)**としては、(メタ)アクリル酸エステル類を用いることが好ましい。
- [0034] 本発明で用いる(b)反応性モノマーとしては、配合される反応性モノマーの**全質量**部の内50%以上を单官能型反応性モノマー、即ち分子内にエチレン性不飽和結合を1つ有する反応性モノマー、が占めることを特徴とする。单官能型反応性モノマーとしては、ノニルフェニルポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル-o-フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル-o-フタレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル-o-フタレート等のフタル酸系化合物、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等の(メタ)アクリル酸アルキルエ斯特爾等が挙げられる。本発明においては、滑らかな曲面を有する突起を実現できる单官能型反応性モノマーであれば、特に制限はないが、前記滑らかな曲面の実現のためには、フタル酸系化合物が好ましく用いられる。これらの单官能型反応性モノマーは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。
- [0035] これらの单官能型反応性モノマーは、これ以外の多官能型反応性モノマー、即ち分子内にエチレン性不飽和結合を2つ以上有する反応性モノマー、と併用してもよい。例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。
- [0036] 上記多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2-14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2-14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレ-

ト、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンテトラエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンペンタエトキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0037] 上記 α , β -不飽和カルボン酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

[0038] 上記ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、即ち、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシデカエトキシ)フェニル)プロパン等が挙げられ、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業(株)製、製品名)として商業的に入手可能である。

[0039] 上記グリシジル基含有化合物に α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。

[0040] 上記分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、 β 位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等との付加反応物、トリス((メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、EO, PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、EOはエチレンオキサイドを示し、EO変性された化合物はエチレンオキサイド基のブロック構造を有する。また、POはプロピレンオキサイドを示し、PO変性された化合物はプロピレンオキサイド基

のブロック構造を有する。

- [0041] これらの分子内にエチレン性不飽和結合を2つ以上有する反応性モノマーは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。本発明においては、滑らかな曲面を有する突起を実現できる多官能型反応性モノマーであれば、特に制限はないが、前記滑らかな曲面の実現のためには、ビスフェノールA(メタ)アクリレート系化合物が好ましく用いられる。
- [0042] 配合される反応性モノマーとしては、単官能型反応性モノマーがその全質量部の50~90%を占めることが好ましく、60~85%を占めることがより好ましく、70~80%を占めることがさらに好ましい。90%以上を単官能型反応性モノマーが占めるとパターンの硬化が不十分となり、得られるパターンの厚さ精度が悪化する場合がある。
- [0043] 本発明で用いる(c)光反応開始剤としては、例えばベンゾフェノン、N, N, N', N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N, N, N', N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1等の芳香族ケトン類、2-エチルチオキサントン、2-プロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン類、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-t-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン、9, 10-フェナンタラキノン、2-メチル-1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン類、ベンジルメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール二量体、2-

(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体類、2-メルカプトベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール類、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物などが挙げられる。

- [0044] また、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体において、2つの2, 4, 5-トリアリールイミダゾールに置換した置換基は同一でも相違してもよい。また、ジエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸の組み合わせのように、チオキサントン系化合物と3級アミン化合物とを組み合わせてもよい。また、密着性及び感度の見地からは、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体を用いることが好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。
- [0045] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、(a)アルカリ可溶性樹脂を65ー80質量部、(b)反応性モノマーを20ー35質量部含むことが好ましい。(a)アルカリ可溶性樹脂が65質量部未満では基板への密着性が低下する場合があり、80質量部を超えると滑らかな曲面を有する突起を安定して得ることが困難になる場合がある。
- [0046] 本発明で用いる(c)光反応開始剤の使用量は、(a)および(b)の総量100質量部に対して、0. 1ー10質量部とすることが望ましい。この使用量が0. 1質量部未満では、光感度が低い傾向があり、10質量部を超えると、耐熱性が低下する傾向がある。
- [0047] また、本発明におけるネガ型感光性樹脂組成物には、上記成分の他、染料、発色剤、可塑剤、顔料、重合禁止剤、表面改質剤、安定剤、密着性付与剤、熱硬化剤等を必要に応じて添加することができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。
- [0048] さらに、本発明におけるネガ型感光性樹脂組成物には、必要に応じて溶剤に溶解して用いることも出来る。前記溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、酢酸エチ

ル、乳酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、クロロホルム、N, N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。これらは単独で、又は2種類以上を組み合わせて使用されるが、樹脂組成物層形成時の乾燥の容易さの見地から、アセトン、メチルエチルケトン、トルエンが好ましい。

- [0049] 本発明におけるネガ型感光性樹脂組成物層の厚さは、最終的に目的とする高さの突起が得られる厚さとすれば良く、 $1\text{--}15 \mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $2\text{--}12 \mu\text{m}$ とすることがより好ましく、 $3\text{--}9 \mu\text{m}$ とすることが特に好ましい。
- [0050] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物によれば、耐熱性、耐薬品性を有し、突起の表面形状が滑らかな曲面であり、かつ、その突起の高さが $0.5\text{--}5 \mu\text{m}$ であり、突起の高さの精度が $\pm 0.1 \mu\text{m}$ 以下である液晶配向制御用突起を得ることが可能である。また、本発明において突起の高さとは、基板上の突起の頂点の、基板からの高さをいい、突起の高さの精度とは、得られる個々の突起の高さの、同一基板内におけるばらつきの範囲の幅をいう。
- [0051] 本発明におけるネガ型感光性エレメントは、適切な支持体に前記ネガ型感光性樹脂組成物を積層することで得られる。支持体としては、特に制限無く公知のものを使用することができるが、基板上に前記ネガ型感光性エレメントを密着するように積層する点、及び前記ネガ型感光性エレメントを貼り付け、活性光線によるパターニングを行った後、剥離する点で特に好適であるという理由から、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル等を材質とした厚さ $5\text{--}100 \mu\text{m}$ 程度のフィルムが好ましい。また、前記ネガ型感光性エレメントの上には、さらにカバーフィルムが積層されていてもよい。そのようなカバーフィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等からなる厚さ $5\text{--}100 \mu\text{m}$ 程度のフィルムが挙げられ、本発明のネガ型感光性エレメントはロール状に巻いて保管することができる。
- [0052] 本発明におけるネガ型感光性樹脂組成物の積層方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、ドクターブレードコーティング法、マイヤーバーコーティング法、ロールコーティング法、スクリーンコーティング法、スピナーコーティング法、インクジェットコーティング法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、グラビアコー

ティング法、カーテンコーティング法等が挙げられる。乾燥温度は、60—130°Cとすることが好ましく、乾燥時間は、1分—1時間とすることが好ましい。

- [0053] 本発明においては、(I)ネガ型感光性樹脂組成物を基板上に積層(塗布)、又は、ネガ型感光性エレメントのネガ型感光性樹脂組成物層を基板上に積層(ラミネート)し、基板上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する工程、(II)活性光線の照射により、ネガ型感光性樹脂組成物層をパターニングする工程、(III)現像により樹脂パターンを得る工程、及び、(IV)樹脂パターンを加熱する工程を少なくとも行うことによって、曲面を有する突起を製造することができる。
- [0054] また、同様に、本発明の液晶配向制御用突起は、(I)ネガ型感光性樹脂組成物を基板上に積層(塗布)、又は、ネガ型感光性エレメントのネガ型感光性樹脂組成物層を基板上に密着するように積層(ラミネート)し、基板上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する工程、(II)活性光線の照射により、ネガ型感光性樹脂組成物層をパターニングする工程、(III)現像により、前記樹脂組成物層の活性光線が照射されていない部分を選択的に除去して前記樹脂組成物からなるパターンを形成する工程、及び、(IV)加熱により滑らかな曲面を有する突起を得る工程を少なくとも行うことによって製造できる。
- [0055] 現像は、アルカリ性水溶液を用いて、ディップ方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング等の公知の方法により行われる。必要に応じて2種以上の現像方法を併用してもよい。アルカリ性水溶液としては、たとえば、0.1—5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1—5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1—5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液が用いられる。アルカリ性水溶液のpHは、9—11の範囲とすることが好ましく、その温度は、ネガ型感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を混入させてもよい。
- [0056] 加熱温度は200—300°Cが好ましく、230—280°Cがより好ましく、250—260°Cがさらに好ましい。加熱時間は0.5時間以上が好ましく、0.5—5時間がより好ましく、1—2時間がさらに好ましい。なお、本発明における活性光線としては、公知の活性光源が使用でき、例えば、カーボンアーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンラ

ンプ等が挙げられ、紫外線等の活性光線を有效地に放射するものであれば特に制限されない。この時の活性光線の照射量は、通常、 $10\text{--}1\times 10^4\text{mJ/cm}^2$ であり、照射の際に、加熱を伴うこともできる。この活性光線照射量が、 10mJ/cm^2 未満では、効果が不十分となる傾向があり、 $1\times 10^4\text{mJ/cm}^2$ を超えると、感光性樹脂層が変色する傾向がある。

- [0057] ネガ型感光性樹脂組成物層を形成する基板としては、画像の表示に適する良好な可視光の透過率を示す透明基板が挙げられる。前記透明基板としては、ガラス板、合成樹脂板等の、厚さ $0.1\text{--}5\text{mm}$ 程度の基板に、液晶駆動用の電極が形成されたもの等が挙げられる。液晶駆動用の電極としては、ITO(酸化インジウム錫)電極等が挙げられる。
- [0058] 基板上に、本発明におけるネガ型感光性エレメントを密着するように積層する(ラミネート)方法としては、例えば、エレメントがカバーフィルムを有しているときは、それを剥離除去しながら、ラミネータ等により圧着することによって行うことができる。この場合の積層ロールの圧着圧力は、線圧で、 $50\text{--}1\times 10^5\text{N/m}$ とすることが好ましく、 $2.5\times 10^2\text{--}5\times 10^4\text{N/m}$ とすることがより好ましく、 $5\times 10^2\text{--}4\times 10^4\text{N/m}$ とすることが特に好ましい。この圧着圧力が、 50N/m 未満では、充分に密着できない傾向があり、 $1\times 10^5\text{N/m}$ を超えると、感光性エレメントがエッジフェュージョンを起こす傾向がある。また、積層温度は、 $100\text{--}160^\circ\text{C}$ が好ましく、 $110\text{--}130^\circ\text{C}$ がより好ましい。
- [0059] 本発明における液晶配向制御用突起を有する基板は、例えば、前記基板上に、前記製造工程に従いソパターニング及び硬化処理されたネガ型感光性樹脂組成物からなる前記液晶配向制御用突起を形成することで得られる。
- [0060] 本発明における液晶制御用突起を有する基板を用いた液晶パネルは、例えば、前記液晶制御用突起を有する基板2枚か又は前記液晶制御用突起を有する基板1枚と、別途製造される基板とを、適切な空間を設けて貼りあわせ、その空間に液晶を注入した後、前記空間を封止剤等により密閉することで得られる。前記液晶パネルには、液晶駆動の為、適宜ドライバICなどとの配線が敷設される。
- [0061] 本発明において、配合される反応性モノマーの全質量部の50%以上を単官能型

反応性モノマーとすることにより、従来ポジ型感光性樹脂組成物のみで達成されていた液晶配向制御用突起の形成を、ネガ型感光性樹脂組成物を用いて達成することができる。また、前記ネガ型感光性樹脂組成物を用いて作製される液晶配向制御用突起は、厚さ精度に優れることから、ポジ型感光性樹脂組成物を用いた場合に比べ、より均一な液晶配向制御用突起を有する基板を得ることが可能であり、前記基板を用いた液晶パネルを歩留り良く製造することができる。

[0062] 実施例

次に、本発明を実施例により具体的に説明する。

[0063] (実施例1)

[反応性モノマーの全質量部の50%以上を単官能型反応性モノマーが占めるネガ型感光性樹脂組成物]

表1に示す組成のネガ型感光性樹脂組成物を調製し、スピンドルコート法を用いてガラス基板(3cm×3cm、厚さ0.5mm)上に塗布し、110°Cの熱風対流式乾燥機で3分間乾燥して、ネガ型感光性樹脂組成物層(厚さ4μm)を形成し、ガラス基板、ネガ型感光性樹脂組成物層が積層した積層体を作製した(図1)。前記積層基板上、ネガ型感光性樹脂組成物層の側に、100μmの空間を挟みフォトマスクを設置し、これにフォトマスクの側から3kW超高压水銀灯(HMW-590、株式会社オーワー製作所製)で100mJ/cm²の紫外線を照射した(図2)。紫外線露光後、積層体を炭酸カリウム0.5wt%及び界面活性剤0.5wt%含有する現像液を用いてスプレー現像を行い、所望の樹脂パターン有する基板を得た。前記樹脂パターンは、断面が矩形であったが、前記基板を250°C、1時間加熱し、硬化させたところ、所望の表面が滑らかな曲面の液晶配向制御用突起を有する基板が得られた(図3、表2)。

[0064] (実施例2)

50μmの厚さのポリエチレンテレフタートフィルム(支持体)上に、実施例1のネガ型感光性樹脂組成物を、ダイコート法を用いて乾燥時膜厚が4μmとなるように塗布し、110°Cの熱風対流式乾燥機で3分間乾燥した後、さらにカバーフィルムとして30μmの厚さのポリプロピレンフィルムで被覆して、ネガ型感光性エレメントを作成した。得られたネガ型感光性エレメントのポリプロピレンフィルムを剥離しながらガラ

ス基板(3cm×3cm、厚さ0.5mm)の上にネガ型感光性樹脂組成物層を、ロール温度130°C、ロール線圧1500N/m、速度1.0m/minの条件で密着するように貼り付け(ラミネート)して、ガラス基板、ネガ型感光性樹脂組成物層、支持体が積層した基板を作製した。前記基板の支持体を剥離し、実施例1と同様の手法で露光、現像及び硬化を行い、液晶配向制御用突起を得た(表2)。

[0065] (比較例1)

〔反応性モノマーの全質量部の単官能型反応性モノマーが締める割合が50%未満のネガ型感光性樹脂組成物〕

表1に示す組成のネガ型感光性樹脂組成物を調製し、スピンドルコーティング法を用いてガラス基板(3cm×3cm、厚さ0.5mm)上に塗布し、前記ネガ型感光性樹脂組成物層(厚さ4μm)を形成し、ガラス基板、ネガ型感光性樹脂組成物層が積層した積層体を作製した。前記積層基板上、ネガ型感光性樹脂組成物層の側に、100μmの空間を挟みフォトマスクを設置し、これにフォトマスクの側から3kW超高压水銀灯(HMW-590、株式会社オーラ製作所製)で300mJ/cm²の紫外線を照射した。紫外線露光後、積層体を炭酸カリウム0.5wt%及び界面活性剤0.5wt%含有する現像液を用いてスプレー現像を行い、所望の樹脂パターン有する基板を得た。前記樹脂パターンは、断面が矩形であったが、前記基板を250°C、1時間加熱し、硬化させた後のパターンを観察したところ、樹脂パターンは矩形であり、所望の表面が滑らかな曲面の液晶配向制御用突起を有する基板は得られなかった(表2)。

[0066] (比較例2)

ポジ型液状レジストを、スピンドルコーティング法を用いてガラス基板(3cm×3cm、厚さ0.5mm)上に塗布し、前記ポジ型感光性樹脂組成物層(厚さ4μm)を形成し、ガラス基板、ポジ型感光性樹脂組成物層が積層した積層体を作製した。実施例1及び2と同等の寸法の樹脂パターンが得られるフォトマスクを用いて、実施例1と同様の手法で露光した。露光後、0.5%TMAH水溶液を用いて現像を行い、所望の樹脂パターンを有する基板を得た。前記樹脂パターンを有する基板を220°C、1時間加熱し、樹脂パターンを硬化させ、表面が滑らかな曲面の液晶配向制御用突起を有する基板を得たが、厚さの精度が実施例1及び2よりも低かった(表2)。

[0067] <パターンの耐熱性評価>

実施例1、2及び比較例2で得られた液晶配向制御用突起を有する基板を、それぞれ250°C、1時間加熱した。室温まで冷却した後、突起の形状を観察し厚さを測定したところ、いずれの液晶配向制御用突起も加熱前から変化していなかった(表2)。

[0068] <パターンの耐薬品性評価>

実施例1、2及び比較例2で得られた液晶配向制御用突起を有する基板を、25°C純水中30分、50°C純水中30分、25°Cイソプロピルアルコール中30分及び25°CN-メチルピロリドン中5分の内、いずれかの条件でそれぞれ放置し、引き上げて乾燥した後、突起の形状を観察し厚さを測定したところ、いずれの液晶配向制御用突起も薬品に浸漬する前から変化していなかった(表2)。

[0069] なお、表2中、○は耐熱性又は耐薬品性試験の評価の結果、突起形状及び厚さに変化が見られなかったことを示す。

[0070] 上記したように、配合される反応性モノマーの全質量部における単官能型反応性モノマーの占める割合が50%未満である比較例1では、硬化処理後の形状が矩形であり、滑らかな曲面は実現せず、また、ポジ型レジストを用いた比較例2では、液晶配向制御用突起の厚さ精度が目標の±0.1 μmを達成できなかった。

[0071] 実施例1と2を比較すると、液状のネガ型感光性樹脂組成物をスピンドルコート法を用いてガラス基板上に樹脂組成物層を形成した実施例1よりも、フィルム状のネガ型感光性エレメントを用いてガラス基板上に樹脂組成物層を形成した実施例2の方が、液晶配向制御用突起の厚さ精度が高く、膜厚安定性が良好であった。

[表1]

表1. ネガ型感光性樹脂組成物の配合量

項目	材料	実施例1	比較例1
(a) アルカリ可溶性樹脂	メタクリル酸/メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル/メタクリル酸ベンジル=75/15/10共重合体	70 (固体分)	同左
(b) 反応性モノマー	ポリオキシエチレン化ビスフェノールAのジメタクリレート	8	22
	β -ヒドロキシエチル- β' -アクリロイルオキシ- α -フタレート	22	8
(c) 光反応開始剤	2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体	3.52	同左
	N,N,N',N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン	0.3	同左
	2-メルカブトベンゾイミダゾール	1.17	同左
添加剤	SZ6030 (カップリング剤、東レダウコーニングシリコーン(株))	3	同左
	SH-30PA (レベリング剤、東レダウコーニングシリコーン(株)製)	0.14	同左
溶剤	メチルエチルケトン	56	同左

[表2]

表2. パターニング結果と液晶配向制御用突起の耐熱性及び耐薬品性

項目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
現像後	パターン形状	矩形	矩形	矩形
加熱処理後	パターン形状	曲面	曲面	矩形
	パターン高さ(μm)	1.3	1.3	—
	パターン精度(μm)	±0.1	±0.05	±0.2
耐熱性	250°C, 1時間	○	○	—
耐薬品性	水(25°C, 30分)	○	○	○
	水(50°C, 30分)	○	○	—
	イソプロピルアルコール(25°C, 30分)	○	○	○
	N-メチルピロリドン(25°C, 5分)	○	○	—

産業上の利用可能性

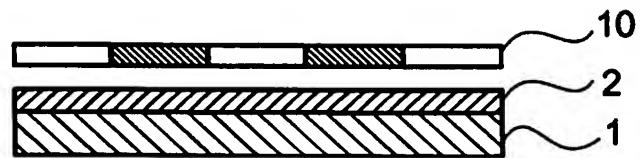
[0072] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、液晶配向制御用突起の形成に好適に用いられる。本発明の液晶配向制御用突起は、高さ精度に優れることから、ポジ型感光性

樹脂組成物を用いた場合に比べ、より均一な液晶配向制御用突起を有する基板を得ることが可能であり、前記基板を用いた液晶パネルを歩留り良く製造することができる。

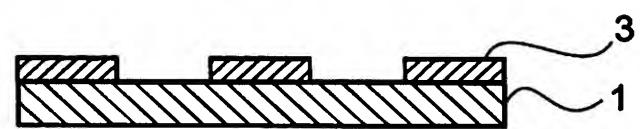
請求の範囲

- [1] (a) アルカリ可溶性樹脂、(b) 反応性モノマー、及び、(c) 光反応開始剤を含有し、かつ、配合される(b)反応性モノマーの全質量部の50%以上を単官能型反応性モノマーが占めることを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。
- [2] 突起の表面形状が滑らかな曲面であり、かつ、突起の高さが0.5~5 μmであり、突起の高さの精度が±0.1 μm以下である液晶配向制御用突起を与える請求項1記載のネガ型感光性樹脂組成物。
- [3] 支持体上に、請求項1又は2記載のネガ型感光性樹脂組成物を用いたネガ型感光性樹脂組成物層を有するネガ型感光性エレメント。
- [4] (I) 請求項1若しくは2記載のネガ型感光性樹脂組成物、又は、請求項3記載のネガ型感光性エレメントのネガ型感光性樹脂組成物層を基板上に積層し、基板上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する工程、
(II) 活性光線の照射により、ネガ型感光性樹脂組成物層をパターニングする工程、
(III) 現像により樹脂パターンを得る工程、及び、
(IV) 樹脂パターンを加熱する工程
を少なくとも含む曲面を有する突起の製造方法。
- [5] (I) 請求項1若しくは2記載のネガ型感光性樹脂組成物、又は、請求項3記載のネガ型感光性エレメントのネガ型感光性樹脂組成物層を基板上に積層し、基板上にネガ型感光性樹脂組成物層を形成する工程、
(II) 活性光線の照射により、ネガ型感光性樹脂組成物層をパターニングする工程、
(III) 現像により樹脂パターンを得る工程、及び、
(IV) 加熱により滑らかな曲面を有する突起を得る工程
を少なくとも含む液晶配向制御用突起の製造方法。
- [6] 請求項5記載の製造方法により製造された液晶配向制御用突起。
- [7] 請求項6記載の液晶配向制御用突起を有する基板。
- [8] 請求項7記載の液晶配向制御用突起を有する基板を用いて成る液晶パネル。

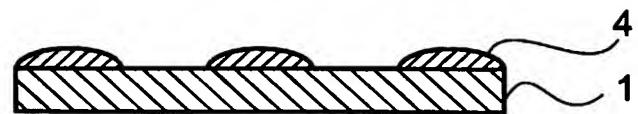
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010184

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/027, G02F1/1337

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHEDMinimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/027, G02F1/1337

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-177408 A (Fujitsu Display Technologies Kabushiki Kaisha), 27 June, 2003 (27.06.03), Par. No. [0163] & US 2003/0095229 A1	1-3 4-8
X Y	JP 2001-354730 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 25 December, 2001 (25.12.01), Par. Nos. [0079] to [0081] (Family: none)	1-3 4-8
X Y	JP 2002-244293 A (NOF Corp.), 30 August, 2002 (30.08.02), Par. No. [0076] (Family: none)	1-3 4-8

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 October, 2004 (01.10.04)Date of mailing of the international search report
26 October, 2004 (26.10.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/010184

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-39709 A (JSR Corp.), 08 February, 2000 (08.02.00), Example 14 (Family: none)	1-3
Y		4-8
X	JP 2003-29405 A (JSR Corp.), 29 January, 2003 (29.01.03), Claims; Par. Nos. [0021] to [0024], [0043] to [0060] (Family: none)	1-8
Y	JP 2002-182388 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims; Par. Nos. [0002] to [0006], [0119], [0142] (Family: none)	4-8
Y	JP 2003-131208 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 08 May, 2003 (08.05.03), Par. No. [0007] (Family: none)	4-8
Y	JP 2002-156629 A (Yutatsu Koden Kofun Yugen Koshi), 31 May, 2002 (31.05.02), Par. No. [0008] & US 2002/0031605 A1	4-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/010184

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))
Int. C1' G03F 7/027, G02F1/1337

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))
Int. C1' G03F 7/027, G02F1/1337

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2003-177408 A (富士通ディスプレイテクノロジーズ株式会社) 2003. 06. 27, [0163] &US 2003/0095229 A1	1-3 4-8
X Y	J P 2001-354730 A (大日本印刷株式会社) 2001. 12. 25, [0079]-[0081] (ファミリーなし)	1-3 4-8
X Y	J P 2002-244293 A (日本油脂株式会社) 2002. 08. 30, [0076] (ファミリーなし)	1-3 4-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
01.10.2004

国際調査報告の発送日

26.10.2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)
伊藤 裕美

2H	9515
----	------

電話番号 03-3581-1101 内線 3230

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	JP 2000-39709 A (ジェイエスアール株式会社) 2000. 02. 08, 実施例14 (ファミリーなし)	1-3
X	JP 2003-29405 A (ジェイエスアール株式会社) 2003. 01. 29, 特許請求の範囲、[0021]-[0024]、[0043]-[0060] (ファミリーなし)、	4-8
Y	JP 2002-182388 A (富士写真フィルム株式会社) 2002. 06. 26, 特許請求の範囲、[0002]-[0006]、[0119]、[0142] (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2003-131208 A (凸版印刷株式会社) 2003. 05. 08, [0007] (ファミリーなし)	4-8
Y	JP 2002-156629 A (友達光電股▼ふん▲有限公司) 2002. 05. 31, [0008] &US 2002/0031605 A1	4-8